

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11067233 A**

(43) Date of publication of application: **09 . 03 . 99**

(51) Int. Cl

**H01M 6/16**  
**H01M 4/04**  
**H01M 4/62**  
**H01M 4/66**  
**H01M 10/40**

(21) Application number: **09227256**

(22) Date of filing: **08 . 08 . 97**

(71) Applicant: **JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD**

(72) Inventor: **USUMI TAKESHI**  
**OKADA MIKIO**  
**YASUDA HIDEO**

**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY AND  
MANUFACTURE OF NONAQUEOUS  
ELECTROLYTE BATTERY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent corrosion of copper or aluminum used in a current collector of a battery by adding a very small amount of phosphorus or a phosphorous compound to a water soluble polymer solution used as binder paste.

**SOLUTION:** An electrode having a current collector mainly comprising aluminum or copper is produced. The electrode is impregnated with a water soluble polymer

solution containing phosphorous or a phosphorous compound, and dried, then a nonaqueous electrolyte battery is manufactured.  $H_4P_2O_7$ ,  $H_3PO_4$ ,  $Na_2HPO_4$  and the like are effective as the phosphorous compound, these compounds are added to an aqueous solution of polyvinyl alcohol, sodium acrylate, sodium polyacrylate, sodium alginate, or methyl cellulose. The addition of a trace of phosphorous is sufficiently effective, aluminum phosphate or copper phosphate is formed on the surface of aluminum or copper, or phosphorous ions are adsorbed on the surface of aluminum or copper to prevent the continuous formation of corrosion products.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-67233

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 6/16  
4/04  
4/62  
4/66  
10/40

H 0 1 M 6/16 Z  
4/04 A  
4/62 Z  
4/66 A  
10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平9-227256

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月8日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

(72) 発明者 羽隅 毅

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(72) 発明者 岡田 幹雄

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(72) 発明者 安田 秀雄

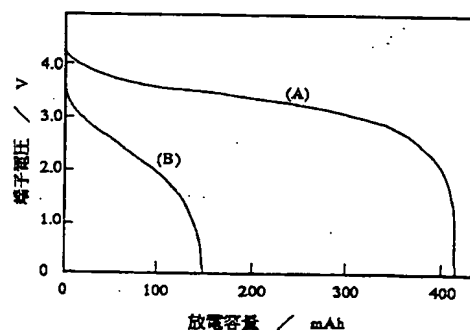
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水電解質電池及び非水電解質電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 正極板の集電体の材質であるアルミニウムあるいは、負極板の材質である銅は、水に浸漬すると腐食がおこり、集電性能が低下する。したがって、正極板あるいは負極板の活物質間同士あるいは活物質と集電体との密着性と極板の強度を保持させるための結着剤として、溶剤として安価な水を使用することはできず、高価な有機溶剤を使用している。とくに、アルミニウムを集電体にする場合には、微量な水分によっても大きな性能低下を引き起こすという欠点があった。したがって、結着剤として、水溶性高分子溶液を使用することは、事実上できなかった。

【解決手段】 電極中に、りんあるいはりん化合物を含有する水溶性ポリマーを備えた非水電解質電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極中に、りんあるいはりん化合物を含有する水溶性ポリマーを備えたことを特徴とする非水電解質電池。

【請求項2】 アルミニウムあるいは銅を主体とする集電体を備えた電極を作製し、次いで前記電極にりんを含有する水溶性高分子溶液を含浸したのち、乾燥することを特徴とする非水電解質電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系ポリマー電池およびその極板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発展に伴って、新しい高性能電池の出現が期待されている。現在、電子機器の電源としては、一次電池では二酸化マンガン・亜鉛電池が、また二次電池ではニッケル・カドミウム電池、ニッケル・亜鉛電池、ニッケル・水素化合物電池等のニッケル系電池および鉛電池が、主に使用されている。

【0003】 3V以上の高電圧系電池の電解液としては、非水系の電解液を使用することになる。その代表的な電池として、負極にリチウムを使用する、いわゆるリチウム電池がある。

【0004】 リチウム一次電池としては、二酸化マンガン・リチウム電池、フッ化カーボン・リチウム電池等があり、リチウム二次電池としては、二酸化マンガン・リチウム電池、酸化バナジウム・リチウム電池等がある。

【0005】 負極に金属リチウムを使用する二次電池は、金属リチウムのデンドライト析出によって短絡が発生しやすく、寿命が短いという欠点があり、また、金属リチウムの反応性が高いために、安全性を確保することが困難である。そのために、金属リチウムのかわりにグラファイトやカーボンを使用し、正極にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムを使用する、いわゆるリチウムイオン電池が考案され、高エネルギー密度電池として用いられている。この有機電解液電池に使用される正極板の集電体の材質としては、アルミニウムが、また、負極板のそれには銅が一般的に使用されている。また、正極板あるいは負極板は、活物質とポリフッ化ビニリデン(PVdF)等の高分子結着剤を溶解させた有機溶剤で混練したペーストをアルミニウムあるいは銅の集電体に塗布したのち、乾燥して製作されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 正極板の集電体の材質であるアルミニウムあるいは、負極板の材質である銅は、水に浸漬すると腐食がおこり、集電性能が低下する。したがって、正極板あるいは負極板の活物質間同士あるいは活物質と集電体との密着性と極板の強度を保持させるための結着剤として、溶剤として安価な水を使用することはできず、高価な有機溶剤を使用している。

とくに、アルミニウムを集電体にする場合には、微量な水分によっても大きな性能低下を引き起こすという欠点があった。したがって、結着剤として、水溶性高分子溶液を使用することは、事実上できなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】 そこで、水溶性高分子溶液を結着剤ペーストとして、適用できる方法を種々検討した結果、この水溶性高分子溶液にりんあるいはりん化合物を添加すると、アルミニウムや銅の集電体の腐食が著しく抑制され、性能が著しく改善されることを実験によって確認した。このりん化合物として、 $H_4P_2O_7$ 、 $H_3PO_4$ 、 $Na_2HPO_4$ 等が有効であり、これらの化合物をポリビニルアルコール、アクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロースの水溶液に添加すればよい。

【0008】

【発明の実施の形態】 従来のリチウム電池では、結着剤として、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)等のフッ素系高分子をNMP等の有機溶剤に溶解させたものを、正・負極活物質粉末と混合して、ペーストにしてから、アルミ箔や銅箔の集電体上に塗布したのち、乾燥後、プレスをして正・負極板を製作していた。その場合、結着剤の溶媒として、NMP等の有機溶剤を使用しているために、その有機溶剤を100℃以上の温度で乾燥しても、集電体であるアルミニウムや銅の腐食がおこらない。結着剤として、ポリビニルアルコールやポリアクリル酸ナトリウムのような水溶性高分子を水に溶解して、正・負極活物質粉末と混合して、ペーストにしてから、アルミ箔や銅箔の集電体上に塗布してから、乾燥をおこなうと、溶剤として使用した水と集電体のアルミニウムや銅とが反応して、アルミニウムや銅の酸化物が生成する。このような酸化物層が多くなると、電子電導性が低下して、電池の内部抵抗が増大し、放電特性の著しい低下を招く。したがって、水溶性高分子は、アルミニウムや銅を集電体とする極板へ適用することは、事実上できなかった。とくに、正極活物質として使用される $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ には、合成するためのLi源として、 $LiOH$ や $Li_2CO_3$ が使用されるので、原料には痕跡程度のこれらの水酸化物や炭酸塩が残留し、水溶性高分子を使用すると溶剤の水に解けだして、 $OH^-$ イオンの供給源となり、溶液のpHをアルカリ性にシフトさせる傾向がある。このように、溶液がアルカリ性になると正極板の集電体として使用されるアルミニウムは、両性金属であるので、その表面層は腐食されて水酸化物や酸化物の生成量が多くなり、内部抵抗増大につながる。とくに、混合工程・塗布工程の温度を高く設定すると、その影響は著しく大きくなる。とくに、乾燥工程では、使用した水を効率良く蒸発させるために、80℃以上の高温にしなければならないので、その腐食速度は大きくなる。

【0009】しかしながら、本発明による、 $H_4P_2O_7$ 、 $H_3PO_4$ のようなリンを水溶性高分子水溶液に微量添加すると、アルミニウムや銅の腐食が著しく抑制できることが実験によって確認された。その作用は、定かではないが、アルミニウム表面や銅表面にリン酸アルミニウムやリン酸銅というリン化合物が形成したり、リンイオンが表面に強く吸着して、腐食生成物の継続的な形成を抑制しているものと推定される。したがって、アルミニウムや銅を集電体とする極板の結着材料として水溶性高分子を使用することができる。

【0010】

【実施例】

(実施例1) 以下、本発明を好適な実施例を集電体としてアルミニウムを使用した正極板に適用した電池合について説明する。

【0011】まず、コバルト酸リチウム65wt%、アセチレンブラック6wt%、ポリビニルアルコール9wt%を溶解した精製水20wt%にオルトリン酸 $H_3PO_4$ を0.0002M含む水溶液を混合したものを、幅20mm、長さ480mm、厚さ20 $\mu m$ のアルミニウム箔上に塗布し、90℃で乾燥して水を蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこなった後に、プレスをして正極とした。プレス後の正極の厚さは170 $\mu m$ とした。

【0012】負極は次のようにして製作した。グラファイト81wt%、PVDF9wt%、NMP10wt%を混合したものを厚さ14 $\mu m$ の銅箔上に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させた。以上の操作を銅箔の両面に対しておこなった後に、プレスを行い、負極とした。プレス後の負極の厚さは190 $\mu m$ であった。

【0013】これらの正・負極板と厚さ26 $\mu m$ のポリプロピレン微孔性セパレータ(商品名ジュラガード)を重ねて巻き、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmのステンレスケース中に挿入して、角型電池を組み立てた。その後、1Mの $LiPF_6$ を含むエチレンカーボネートと、ジエチレンカーボネートの混合(体積1:1)電解液2.5gを加え、公称容量400mAhの、本発明の電池(A)を製作した。

【0014】比較例として、実施例1で、精製水にオルトリン酸を含まないで製作した正極板以外は同一構成である、公称容量が400mAhの、従来から公知の電池(B)を製作した。

【0015】これらの電池(A)および(B)を用いて、20℃において、0.5CmAの定電流で充電し、続いて4.1Vの定電圧で2時間充電した後、1CAの電流で0Vまで放電した。その放電特性の比較を第1図に示す。図より、本発明による電池(A)は、従来の電池(B)よりも、格段に優れた放電特性を示していることがわかる。電池の内部抵抗を測定した結果、本発明による電池(A)は、50m $\Omega$ 、従来の電池(B)は30

0m $\Omega$ であり、オルトリン酸添加の効果は著しいことがわかった。

【0016】本発明の効果を詳細に検討するために、実施例1における正極板の製作で、オルトリン酸の添加量を変えて製作した正極板の表面抵抗を交流法を使用して測定した。表面抵抗とリン酸添加量との関係を第2図に示す。リン酸の添加量を0.000001Mという微量添加しただけで、表面抵抗の値が著しく低下していることがわかる。この値を含有する高分子に対して換算すると、0.00022wt%という痕跡といどの値で効果が生じることになり、その効果は絶大である。リン酸を多くしても効果はあるが、経済的な観点から、必要以上にいれることは無益であることから、10wt%以下で充分である。

【0017】つぎに、銅を集電体とした負極板についての効果を調べた。負極は次のようにして製作した。グラファイト81wt%ポリアクリル酸ナトリウム9wt%、精製水10wt%を混合したものを厚さ14 $\mu m$ の銅箔上に塗布し、150℃で乾燥して精製水を蒸発させた。以上の操作を銅箔の両面に対しておこなった後に、プレスを行い、負極とした。プレス後の負極の厚さは190 $\mu m$ であった。リン酸添加の影響を調べるために、ポリアクリル酸ナトリウムに対して、リン酸水素リチウム $LiH_2PO_4$ を変えたものを製作して、負極板を製作した。正極板と同様に、負極板の表面抵抗を測定して、表面抵抗とリン酸水素リチウム添加量との関係を調べた。

【0018】その関係を第3図に示す。図からわかるように、集電体に銅を使用した場合には、アルミニウムの場合ほど大きな効果ではないが、添加した高分子に対して、0.0001wt%という痕跡程度の添加量でも効果のあることがわかる。したがって、リン化合物の水溶性高分子への添加効果は材質に銅を使用した場合についても明確にあらわれると言える。

【0019】リン化合物として、その他に $H_4P_2O_7$ 、 $Na_2HPO_4$ 等のリン化合物を調査したが、例外なく、その効果が確認できた。また、水溶性高分子の種類としてアクリル酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウム、メチルセルロース、ポリエチレンオキシド等についても調査したが同様な効果が生じた。

【0020】

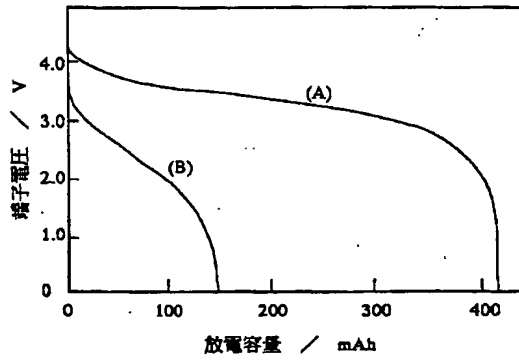
【発明の効果】以上述べたように、本発明による、 $H_4P_2O_7$ 、 $H_3PO_4$ のようなリンを水溶性高分子水溶液に微量添加すると、アルミニウムや銅の腐食が著しく抑制できる。その作用は、定かではないが、アルミニウム表面や銅表面にリン酸アルミニウムやリン酸銅というリン化合物が形成したり、リンイオンが表面に強く吸着して、腐食生成物の継続的な形成を抑制しているものと推定される。したがって、アルミニウムや銅を集電体とする極板の結着材料として水溶性高分子を使用すること

ができるために、経済的であり、その製造装置も安価にできる。

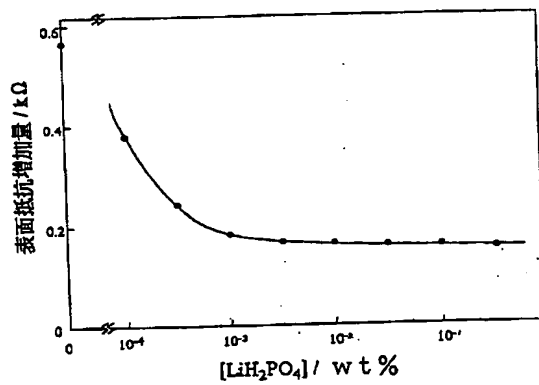
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池と比較例電池とにおける、放電特性の比較図

【図1】



【図3】



【図2】本発明によるリン化合物の正極板への添加効果を示す図

【図3】本発明によるリン化合物の負極板への添加効果を示す図

【図2】

